

009387067

WPI Acc No: 1993-080546/ 199310

Related WPI Acc No: 1993-081524

XRAM Acc No: C93-036012

XRPX Acc No: N93-061446

Macromolecular solid electrolytes useful for prim. and sec. batteries - consists of crosslinked resin obtd. by copolymerising at least one polymethoxyoxyalkylene, at least one diester and oxy cpd. with double bond, and inorganic salt

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU )

Inventor: KANBARA T; SATO Y; SOTOMURA T; TAKEYAMA K; UEMACHI H

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5025353	A	19930202	JP 91177996	A	19910718	199310 B
US 5275750	A	19940104	US 92916963	A	19920720	199402
JP 2978290	B2	19991115	JP 91177996	A	19910718	199954

Priority Applications (No Type Date): JP 91177996 A 19910718; JP 91177998 A 19910718

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5025353	A		5	C08L-033/14	
US 5275750	A		5	H01G-009/02	
JP 2978290	B2		4	C08L-033/14	Previous Publ. patent JP 5025353

Abstract (Basic): JP 5025353 A

The electrolyte consists of a crosslinked resin obtd. by copolymerisation of at least one ester cpd. of the polymethoxyoxyalkylenes of formula (I)  $H_2C=CR_1-CO-(OCHR_2CH_2)_n-OCH_3$ , at least one diester cpd. of the polyoxyalkylenes of formula (II)  $H_2C=CR_1CO-(OCHR_2CH_2)_nO_2C-CR_1=CH_2$  and an oxy cpd. with a double bond, and an inorganic salt. In formulae,  $R_1$  is  $-H$  or  $-CH_3$ ;  $R_2$  is  $-H$ ,  $-CH_3$  or  $-C_2H_5$ ; and  $n$  is 1-30.

The double bond-bearing oxy cpd. includes a cpd. of formula (III).

USE/ADVANTAGE - The macromolecular solid electrolytes have excellent processability, stability and a high ionic conductivity at room temp. They are useful for prim. and sec. batteries, capacitors and electrochromic display devices. The oxy cpd. improves the solubility and dissociation ability of the inorganic salt to much increase the ionic conductivity of the electrolytes.

In an example, 0.2g benzyl dimethyl ketal as photosensitiser were dissolved into a mixt. of 10g polyoxyethylene dimethacrylic acid ester with a mol. wt. of 536, 30g polymethoxyoxyethylene methacrylate with a mol. wt. of 468, 40g vinylene carbonate and 4g  $LiClO_4$ . The soln. was cast onto a Ti foil and an UV light was irradiated onto the foil under Ar, polymerising the soln., to give a 30 microns thick film with an ionic conductivity of  $1 \times 10$  power(-3) Scm power(-1) on the foil.

hac

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5275750 A

Mfg. a solid polymer electrolyte comprises polymerising an ester cpd., a diester cpd. and vinylene carbonate in the presence of inorganic salt to form a cross-linked resin. The ester cpd. is at least one of the polymethoxyoxyalkylenes of formula (I) and the diester cpd. is at least one of the polyoxyalkylenes of formula (II). In formulae,  $R_1$  is H or  $CH_3$  gp.;  $R_2$  is H,  $CH_3$  or  $C_2H_5$  gp. and  $n$  is 1 to 30.

USE/ADVANTAGE - The electrolyte has high ion-conductivity, is stable at room temp. and is easily mfd. The electrolyte is suitable for application in electrochemical devices such as prim. or sec. battery, condenser or electrochromic display.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-25353

(43) 公開日 平成5年(1993)2月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/14	L H U	7242-4 J		
C 0 8 F 299/02	M R S	7442-4 J		
C 0 8 K 3/24		7167-4 J		
H 0 1 M 6/18	E	7308-4 K		
8/10		9062-4 K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

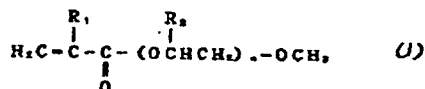
(21) 出願番号	特願平3-177996	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成3年(1991)7月18日	(72) 発明者	佐藤 佳子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	上町 裕史 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	神原 輝壽 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質

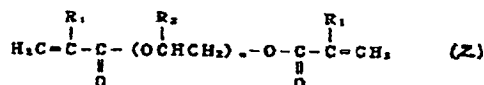
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 製造時の加工性が優れ、安定な、室温で高いイオン伝導性を有する高分子固体電解質を提供し、一次電池、二次電池、コンデンサーなどの電気化学素子の安定化を図る。

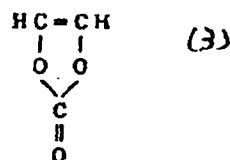
【構成】 下記式(2)のポリオキシアルキレンのジエステル化合物、下記式(1)のポリメトキシオキシアルキレンのエステル化合物と、下記式(3)の二重結合を持ったオキシ化合物の共重合体の架橋樹脂と無機塩を主たる構成成分とするイオン伝導度の高い高分子固体電解質。



R<sub>1</sub> : -H, -CH<sub>3</sub>,  
R<sub>2</sub> : -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
n : 1~30



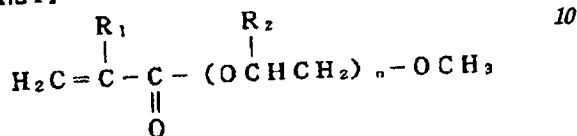
R<sub>1</sub> : -H, -CH<sub>3</sub>,  
R<sub>2</sub> : -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
n : 1~30



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(化1)で示されるポリメトキシオキシアレンから選択される少なくとも一種のエステル化合物と、一般式(化2)で表わされるポリオキシアレンから選択される少なくとも一種のジエステル化合物と、二重結合を持ったオキシ化合物を共重合反応して得られる架橋樹脂と、無機塩を主たる構成成分とする高分子固体電解質。

## 【化1】

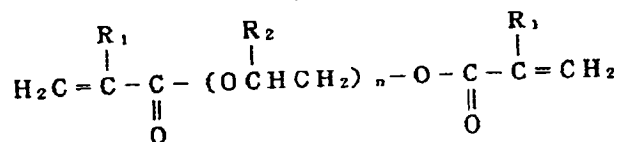


$\text{R}_1: -\text{H}, -\text{CH}_3,$

$\text{R}_2: -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$

$n: 1 \sim 30$

\*



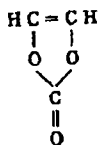
$\text{R}_1: -\text{H}, -\text{CH}_3,$

$\text{R}_2: -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$

$n: 1 \sim 30$

【請求項2】二重結合を持ったオキシ化合物が、構造式(化3)で表わされる炭酸ビニレンである請求項1記載の高分子固体電解質。

## 【化3】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子固体電解質に関し、特に一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子用として利用できる高分子固体電解質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の電解質としては液体が用いられてきた。

【0003】しかしながら、液体の電解質は漏液が発生し、長期間の信頼性に欠ける欠点を有している。

【0004】一方、固体電解質はこのような欠点はなく、前述の種々の電気化学素子に使用すると、素子の製造の簡略化を図れると同時に、素子自身の小形・軽量化を図れ、さらに耐漏液性で信頼性の高い素子を提供できる。このため、固体電解質に対する研究開発が活発に行われている。

【0005】従来より、研究開発が行われている固体電解質としては無機系材料、複合系材料および有機系材料の三つに大別できる。無機系材料としては、よう化銀、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\beta$ -アルミナ、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 、りんタングステン酸などが知られている。しかし、無機系材料は任意の形状に製膜したり成形することが困難な場合が多い。さらに、原料が高価である。十分なイオン伝導性を得るためには、室温より高い温度が必要となるものが多い。このような欠点は、実用上の問題となる。

【0006】この無機系材料の製膜上の欠点をなくすため、樹脂と複合化する方法が提案されている(特開昭63-78405号公報など)。この方法も、無機材料相互の界面が外部ストレスに起因する剥離からイオン伝導性の不安定要因を有する。

【0007】上記の欠点を改良する材料として有機系材

料が注目され研究されている。有機系材料としては、マトリックスとなる高分子とキャリアとなる電解質塩とから構成される。それらの系はポリエチレンオキシド（以下PEOと略す）とアルカリ金属塩が結晶性の錯体を形成して、高いイオン伝導性を示すことが報告されて以来、PEO、プロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼンなどの高分子固体電解質の研究が活発に行われてきた。このような有機系材料の高分子固体電解質は無機系材料に比較して、軽量で柔軟性、高エネルギー密度を有し、材料自体

フィルム加工性を有している。このような優れた特性を維持しつつ、高いイオン伝導性を有する高分子固体電解質を得るため研究が活発に行われている。

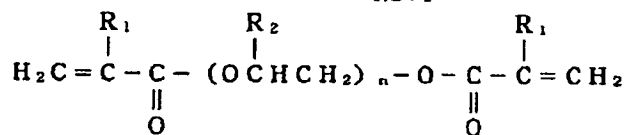
【0008】従来提案されている内容としては、前述の直鎖状の高分子を固体電解質として使う方法がある。この方法は、マトリックス高分子中へ解離したイオンはポリマー中の酸素（-O-）と会合体を作って溶媒和し、電界を印加することにより、イオンは会合と解離を繰り返しながら拡散輸送される現象を利用したものである。この時、イオンは高分子の熱運動による高分子鎖の局所的な配置を変化させ輸送される。従って、高分子はガラス転移温度の低いものを選択すればよい。しかし、これらの直鎖状高分子では、室温付近では結晶化が起り、イオン伝導性が低下する。

【0009】高分子固体電解質において、室温で高いイオン伝導性を実現するためには、アモルファス領域を存在させることが必要となる。この方法として、ポリオキシアルキレングリセリンをアルキレンジイソシアネートで架橋する方法（特開昭63-55811号公報）や、トリレンジイソシアネートで架橋する方法が提案されている。

【0010】また、両末端に反応性二重結合を持ったポリオキシアルキレンと、片末端に二重結合を持ったポリメトキシオキシアルキレンの共重合による架橋樹脂を用いることも提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】このような従来方法



$\text{R}_1: -\text{H}, -\text{CH}_3,$

$\text{R}_2: -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$

$n: 1 \sim 30$

【0017】

【化6】

で使用されるイソシアネートは反応性が高く、水分の管理や使用するイソシアネート自身の活性度の管理などを材料調合時に行なわなければ、再現性のある架橋状態を実現することは困難である。さらに、ウレタン架橋体を電池に使用した場合、ウレタン結合中の活性水素が電気化学反応により分解、切断を起こし高分子固体電解質が安定性にかけるという課題があった。

【0012】また、反応性二重結合を持った化合物の共重合体においては、重合した主鎖によってオキシアルキレン鎖の運動が制限されるため、高いイオン伝導性が得られないという欠点があった。

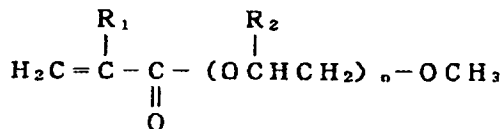
【0013】本発明は上記欠点を解消し、製造時に取扱いが容易で、室温で高いイオン伝導性を有し、かつ安定な高分子固体電解質を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明の高分子固体電解質は、一般式（化4）で示されるポリメトキシオキシアルキレンのエステル化合物、一般式（化5）で表わされるポリオキシアルキレンのジエステル化合物と、一般式（化6）で表わされる二重結合を持ったオキシ化合物である炭酸ビニレンを共重合反応させて得られる架橋樹脂と無機塩を主たる構成成分とするものである。

【0015】

【化4】



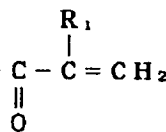
$\text{R}_1: -\text{H}, -\text{CH}_3,$

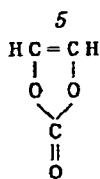
$\text{R}_2: -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$

$n: 1 \sim 30$

【0016】

【化5】





【0018】また、ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン、オキシプロピレン、または2-オキシブチレンのホモポリマー、または、この中から少なくとも2種類以上からなるランダム共重合体とし、オキシアルキレン部分の結晶化を抑えている。

【0019】

【作用】この構成により本発明の高分子固体電解質は、主たる構成成分として用いるポリメトキシオキシアルキレンのエステル化合物、ポリオキシアルキレンのジエステル化合物、さらに二重結合を持ったオキシ化合物は、紫外線を照射することで二重結合がラジカル重合を起こす。この反応には、副生成物が存在せず化学的に安定な架橋樹脂を得ることができる。

【0020】二重結合を持ったオキシ化合物は、無機塩を溶解し、塩の解離度がよいため、イオン伝導度が向上する。さらに、共重合反応によって架橋体中に固定された完全固体を実現することが可能である。

【0021】さらに、得られる高分子固体電解質は、電解質の分子中に活性水素が含有されない。このため、電池などの電気化学素子を構成した場合、電気化学的反応で構成電解質分子の分解、切断が起こらない。従って、高分子電解質の劣化がおこらない。このため、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の高分子固体電解質に適するものである。

【0022】また、ポリオキシアルキレン鎖部分は、オキシエチレン、オキシプロピレン、2-オキシブチレンの中から2種類以上のモノマーからなるランダム共重合体とすることで部分的な結晶化を防ぎ、低温でのイオン伝導性の向上が図れる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例の高分子固体電解質について、詳細に述べる。

【0024】（実施例1）10gのポリオキシエチレンジメタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：9、分子量：536、新中村化学工業製）と、30gのポリメトキシオキシエチレン、メタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：9、分子量：468、新中村化学工業製）と、40gの炭酸ビニレンと、4gのLiClO<sub>4</sub>を混合し、光増感剤であるベンジルジメチルケタールを0.2g加えて溶解し、チタン箔上にキャストイングし、紫外線を照射して重合反応を行った。操作は、不活性ガスであるアルゴン気流中で行った。

【0025】このようにして得られた膜（厚さ：30μm）を13mmの直径に打ち抜き、もう一方の面に13mm

6

径のチタン箔を張り合わせた。その後、インピーダンスアナライザーを用い、1Hz～1MHzでインピーダンスを測定した。複素インピーダンス法から25℃におけるイオン伝導度を測定すると、 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0026】次にチタン箔にかえて電極にリチウム箔を用いて同様の測定を行なうとイオン伝導度は、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0027】（実施例2）10gのポリオキシエチレンジメタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：23、分子量：1136、新中村化学工業製）と、40gのポリメトキシオキシエチレンメタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：23、分子量：1068、新中村化学工業製）と、40gの炭酸ビニレンと、4gのLiClO<sub>4</sub>を混合し、光増感剤であるベンジルジメチルケタールを0.2g加えて溶解し、チタン箔上にキャストイングし、紫外線を照射して重合反応を行った。操作は、不活性ガスであるアルゴン気流中で行った。

【0028】このようにして得られた膜（厚さ：30μm）を13mmの直径に打ち抜き、もう一方の面に13mm径のチタン箔を張り合わせた。その後、インピーダンスアナライザーを用い、1Hz～1MHzでインピーダンスを測定した。複素インピーダンス法から25℃におけるイオン伝導度を測定すると、 $9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0029】次にチタン箔にかえて電極にリチウム箔を用いて同様の測定を行なうとイオン伝導度は、 $9.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0030】（実施例3）10gのポリオキシプロピレンジメタクリル酸エステル（オキシプロピレンユニット数：12、分子量：808、新中村化学工業製）と、40gのポリメトキシオキシエチレンメタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：23、分子量：1068、新中村化学工業製）と、40gの炭酸ビニレンと、4gのLiClO<sub>4</sub>を混合し、光増感剤であるベンジルジメチルケタールを0.2g加えて溶解し、チタン箔上にキャストイングし、紫外線を照射して重合反応を行った。操作は、不活性ガスであるアルゴン気流中で行った。

【0031】このようにして得られた膜（厚さ：30μm）を13mmの直径に打ち抜き、もう一方の面に13mm径のチタン箔を張り合わせた。その後、インピーダンスアナライザーを用い、1Hz～1MHzでインピーダンスを測定した。複素インピーダンス法から25℃におけるイオン伝導度を測定すると、 $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0032】次にチタン箔にかえて電極にリチウム箔を用いて同様の測定を行なうとイオン伝導度は、 $1.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0033】（比較例）10gのポリオキシエチレンジメタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：9、分子量：536、新中村化学工業製）と、30gの

ポリメトキシオキシエチレンメタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：9，分子量：468，新中村化学工業製）と、4gの $\text{LiClO}_4$ を混合し、光増感剤であるベンジルジメチルケタールを0.2g加えて溶解し、チタン箔上にキャストし、紫外線を照射して重合反応を行った。操作は、不活性ガスであるアルゴン気流中で行った。

【0034】このようにして得られた膜（厚さ：30 $\mu\text{m}$ ）を13mmの直径に打ち抜き、もう一方の面に13mm径のチタン箔を張り合わせた。その後、インピーダンスアナライザーを用い、1Hz～1MHzでインピーダンスを測定した。複素インピーダンス法から25℃におけるイオン伝導度を測定すると、 $1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

【0035】次にチタン箔にかえて電極にリチウム箔を用いて同様の測定を行なうとイオン伝導度は、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

【0036】

【発明の効果】以上の実施例の説明から明らかなように本発明の高分子固体電解質によれば、ポリオキシアルキレン骨格を有する架橋樹脂に二重結合を有するオキシ化合物を共重合させることで、オキシ化合物の無機塩の溶解性、解離能により飛躍的にイオン伝導度の高い高分子固体電解質を得ることができた。したがって、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の高分子固体電解質に適するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

H01M 10/36

識別記号 庁内整理番号

A 8939-4K

F I

技術表示箇所

(72)発明者 外郎 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

